

10/088501

JC125 c'd PCT/PTO 28 MAR 2002

#2

DOCKET NO.: 220718US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Rupert WAGNER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09704

INTERNATIONAL FILING DATE: October 4, 2000

FOR: METHOD FOR REMOVING COS FROM A STREAM OF HYDROCARBON FLUID AND  
WASH LIQUID FOR USE IN A METHOD OF THIS TYPE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

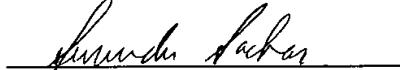
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	199 47 845.7	05 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09704. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	20 DEC 2000
WIPO	PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 47 845.7  
**Anmeldetag:** 05. Oktober 1999  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zum Entfernen COS aus einem Kohlen-  
wasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur  
Verwendung in derartigen Verfahren  
**IPC:** C 07 C, B 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. September 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

*Weber*

Wehner

**BEST AVAILABLE COPY**

Verfahren zum Entfernen COS aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren.

15

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergase, wie z.B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

20 Bei den hier in Rede stehenden Flüssigkeits- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl handeln. Die Entfernung 25 von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben auf- 30 geführten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitgeführtem Wasser. In wässriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken daher korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits 35 in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), extrem toxisch.

40 Auch der CO<sub>2</sub>-Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von CO<sub>2</sub> den Brennwert des Gases verringern und gegebenenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

45

NAE 552/99/WA; 2202/sc; 05.10.99

BEST AVAILABLE COPY

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauergasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauergase enthaltende Fluidgemisch mit einem 5 organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren 10 und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

15 Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauergase lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylenulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Pipridone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

20 Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei 25 denen die Sauergase in einfacher entfernbarer Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauergasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/ 30 oder mittels Dampf abgestrippt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von Sauergasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA).

35 Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen 40  $\text{CO}_2$ -Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm<sub>v</sub>  $\text{CO}_2$ ). Für das Entfernen von  $\text{H}_2\text{S}$  aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen  $\text{CO}_2$ -Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der Lösung zum Entfernen von  $\text{H}_2\text{S}$  durch eine beschleunigte Absorption 45 von  $\text{CO}_2$  stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große

BEST AVAILABLE COPY

Mengen and Dampf benötigt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist beispielweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere 5 MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen, die H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> enthalten.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie 10 auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylalkanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben. 15

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschflüssigkeiten zum Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung 20 von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 44,553,984; US 25 4,537,753; US 4,999,031; CA 1 291 321 und CA 1 295 810. In US 4,336,233 wird auch beschrieben, daß mit einer wässrigen Lösung aus Methyldiethanolamin und Piperazin nur eine teilweise Entfernung von COS aus einem Gasstrom möglich ist. Ferner wird ausgeführt, daß für eine weitgehend vollständige Entfernung von COS 30 dieses vor Durchführung der sog. Aminwäsche in an sich bekannter Weise in einfacher entfernbarer Verbindungen wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S umgewandelt werden muß, beispielsweise durch Hydrolyse oder durch Hydrierung, etwa in Anwesenheit von Wasserstoff über Kobalt-Molybdän-Aluminium-Katalysatoren. 35

COS ist eine Verbindung, die im wesentlichen in Gasen aus partiellen Oxidationen sowie in Erdgas auftritt. In Erdgas resultiert 40 das COS aus der Kondensationsreaktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S.

Während die Entfernung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus Kohlenwasserstoffströmen heute technisch relativ wenig Probleme bereitet, liegt die Hauptgefahr für eine Überschreitung der Spezifikationen für den 45 maximalen Schwefelgehalt in einer unzureichenden Entfernung des COS. COS kann beispielsweise durch den sog. Copper-Strip-Test zur Schwefelbestimmung nachgewiesen werden. Dabei hydrolysiert das

COS zurück zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S und kann damit als H<sub>2</sub>S detektiert werden. Bei der Herstellung von Flüssiggasen (liquified gases), wie LPG oder NLG, kann es zu einer Anreicherung von COS kommen, wenn das Flüssiggas durch Fraktionieren, beispielsweise im Fall von NLG aus Erdgas, separat gewonnen wird. COS reichert sich dann entsprechend seiner Flüchtigkeit in der Propan-Fraktion an, was eine spezielle Propanbehandlung erforderlich macht.

Beim Einsatz von Absorbern wird COS weit schwächer als H<sub>2</sub>S absorbiert, so daß der Durchbruch von COS weit vor dem Durchbruch des H<sub>2</sub>S erfolgt. Da die üblichen verwendeten Absorber zudem in gewissem Umfang die Kondensation von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> zu COS katalysieren, besteht auch bei zunächst weitgehend COS-freiem Gas die Gefahr, daß der Schwefel des H<sub>2</sub>S als COS das Adsorptionsbett passiert. Im Falle von Synthesegasen wird das verbleibende COS am sog. Shift-Kontakt zu H<sub>2</sub>S umgesetzt und muß in einem weiteren Reinigungs-schritt als solches entfernt werden.

Zum Entfernen von COS aus schwefelhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedliche Lösungsansätze vorgeschlagen:

Rib et al. beschreiben in "Performance of a Coal Gas Cleanup Process Evaluation Facility", presented at AlChE Spring National Meeting, 9. Juni 1982, eine zweistufige heiße Alkalicarbonat-Wäsche, die auf eine selektive Entfernung von Schwefelkomponenten ausgelegt war. Bei diesem Prozeß konnten maximal 40% des im Erdgas enthaltenen COS entfernt werden.

Ferrell et al. beschreiben in "Performance and Modelling of a Hot Potassium Carbonate Acid Gas Removal System in Treating Coal Gas", EPA Report No. EPA/600/7 87/023, November 1987, Kaliumcarbonat-Wäschen zum Entfernen von Sauergasen aus Gasströmen. Die COS-Absorptionsrate lag bei hohen CO<sub>2</sub>-Absorptionsraten immer deutlich unter den Werten für CO<sub>2</sub>.

Um COS weitgehend vollständig aus einem Kohlenwasserstoffgasstrom oder aus einem LPG-Strom zu entfernen, können physikalische Lösungsmittel eingesetzt werden (vergl. "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4, Maddox, Morgan). Derartige Verfahren sind jedoch wegen der hohen CO-Absorptionsraten von längerkettigen Kohlenwasserstoffen in den physikalischen Lösungsmitteln nachteilig, da Wertprodukt entweder verloren geht oder aufwendig zurückgewonnen werden muß.

In US 4,808,765 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Behandlung von schwefelhaltigen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffströmen beschrieben, bei dem der Fluidstrom zunächst mit ei-

nem Gemisch aus Methyldiethanolamin (MDEA) als selektivem H<sub>2</sub>S-Ab-  
sorptionsmittel und Diisopropanolamin (DIPA), welches 50 bis 80%  
des COS zu H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> hydrolysiert. Ein Teil des im Fluidstrom  
verbleibenden COS wird dann in einer Alkaliaminwäsche in Na<sub>2</sub>S bzw.  
5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgewandelt. Schließlich werden in einer wässrigen Alkali-  
lösung das restliche COS und gegebenenfalls im Fluidstrom vorhan-  
dene Mercaptane entfernt. Ein derartiger Prozeß, bei dem drei  
verschiedene Waschlösungen verwendet und jeweils, soweit möglich,  
separat regeneriert werden, ist apparativ sehr aufwendig und de-  
10 mentsprechend kostenintensiv. Zudem reagiert DIPA, wie auch an-  
dere in der Literatur zur Behandlung von LPG vorgeschlagene  
Amine, wie z.B. AEE oder MEA, irreversibel mit COS, was zu hohen  
Lösungsmittelverlusten führt. Eine Zurückgewinnung von MEA erfor-  
dert beispielsweise einen thermischen Reclaimer.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zu-  
grunde, ein apparativ möglichst einfaches Verfahren zum Entfernen  
von Sauergasbestandteilen aus Kohlenwasserstoff-Fluidströmen an-  
zugeben, welches neben CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S insbesondere COS weitgehend  
20 entfernt, so daß vorgegebene Schwefelspezifikationen vorhersagbar  
und zuverlässig eingehalten werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem  
Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird demnach ein Verfahren zum Ent-  
25 fernen von COS und weiteren sauren Gasen aus einem Kohlenwasser-  
stoff Fluidstrom, der CO<sub>2</sub>, COS und gegebenenfalls weitere saure  
Gase, insbesondere H<sub>2</sub>S oder Mercaptane als Verunreinigungen ent-  
hält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt,  
30 die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l  
eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4  
bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator  
enthält. COS kann mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aminwäs-  
che im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt wer-  
35 den. Anschließend trennt man den von COS weitgehend gereinigten  
~~Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander~~  
und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die  
Waschflüssigkeit kann anschließend in an sich bekannter Weise re-  
generiert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zuge-  
40 führt werden.

Wässrige Alkanolamin-Lösungen, die weniger als 0,4 mol/l eines  
primären oder sekundären Amins als Aktivator enthalten, werden  
üblicherweise zum Entfernen von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> verwendet, wie bei-  
45 spielsweise aus der oben erwähnten US 4,336,233 bekannt ist. Al-  
lerdings ging man bislang davon aus, daß eine vollständige COS-  
Entfernung mit diesen Lösungen nicht möglich ist und daher zu-

sätzliche Prozeßschritte vorgesehen werden müssen, wenn auch COS weitgehend, d.h. mehr als 95% des ursprünglichen COS-Gehalts, entfernt werden soll.

5 Überraschenderweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nun möglich, durch Verwendung einer höheren Konzentration des als Aktivator dienenden primären oder sekundären Amins das COS im wesentlichen vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Während bei den bislang verwendeten Aktivatorkonzentrationen COS erst dann in nennenswertem Umfang aus dem Fluidstrom entfernt wird, wenn  $\text{CO}_2$  bereits praktisch zu 100% entfernt wird, ermöglicht die Verwendung einer wässrigen Aminlösung mit 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator eine weitgehend unspezifische Entfernung von  $\text{CO}_2$  und COS.

10 15 Bei vorgegebenen Prozeßparametern wird also der gleiche prozentuale Anteil von  $\text{CO}_2$  und von COS entfernt.

Das Entfernen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom ist dem Fachmann aber geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Software-Lösungen, die ausgehend von vorgegebenen Anlagentparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise eine Aminwäsche so ausgelegt werden, daß 99% des im Fluidstrom enthaltenen  $\text{CO}_2$  entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, daß unter diesen Bedingungen auch 99% des im Fluidstrom enthaltenen COS entfernt werden.

20 25 30 Bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit im erfindungsgemäßen Verfahren 0,8 bis 1,7 mol/l und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators. Bei diesen bevorzugten hohen Aktivatorkonzentrationen ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogar eine selektive Entfernung von COS gegenüber  $\text{CO}_2$  möglich, d.h. es wird ein prozentual höherer Anteil COS als  $\text{CO}_2$  aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom entfernt. Für eine praktisch vollständige Entfernung von COS ist es also nicht erforderlich, mit einem wenig ökonomischen Überschuß an Waschflüssigkeit zu arbeiten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte bei höheren Aktivatorkonzentrationen bei zu geringem Lösungsmittelleinsatz sogar ein Durchbruch des  $\text{CO}_2$  vor einer Verletzung der COS-Spezifikation beobachtet werden.

35 40 45 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich, COS weitgehend vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Je nach Aktivatorkonzentration kann sogar erreicht

werden, daß dabei ein in manchen Anwendungsfällen sogar erwünschter Restgehalt an CO<sub>2</sub> im Gasstrom verbleibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gesamtamingehalt 5 der Waschflüssigkeit vorteilhaft 20 bis 70 Gew.%, und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.%.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere für Aminwäschen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 5,877,386 beschrieben, daß TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in 15 LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

Vorteilhaft wird als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder ein gesättigter 5- oder 6-gliedriger N-Heterozyklus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter 20 O und N, enthält. Vorteilhaft ist der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin (MEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethanolamin (DEA), Piperazin, Methylpiperazin oder Morpholin. Als besonders bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin verwendet.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 bis 1,7 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, wobei das Alkanolamin vorteilhaft ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin (MDEA) 35 oder Triethanolamin (TEA), und der Aktivator bevorzugt Piperazin oder Methylpiperazin ist.

Durch Verwendung eines an sich bekannten selektiven H<sub>2</sub>S-Absorptionsmittels wie MDEA erlaubt die erfindungsgemäße Waschlösung außerdem eine weitgehende Entfernung von H<sub>2</sub>S aus dem Gasstrom.

Sollte der Gas- oder LPG-Strom außerdem noch Mercaptane enthalten, so kann dem erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Prozeßstufe anschließen, bei der selektiv Mercaptane aus dem Gasstrom 45 entfernt werden. Dazu kann beispielsweise, wie etwa in dem US-Patent US 4,808,765 beschrieben, eine wässrigen Alkalilösung (NaOH) verwendet werden. Mercaptane lassen sich auch, wie in dem US-Patent

**BEST AVAILABLE COPY**

tent 4,462,968 beschrieben, mit Hilfe einer Waschlösung entfernen, die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen, in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann 25 an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

30 Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann regeneriert und anschließend mit verringriger Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit 35 von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und 40 elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie lässt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

45 Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-

**BEST AVAILABLE COPY**

behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vor- 5 entspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungspro- 10 zeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Stripping 15 können bei der Regeneration weitere Sauergase aus der Waschflüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein Strippingmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt 20 beträgt der Druck bei der Stripping 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit 25 mit Sauergasbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Stripping durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird.

Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen ein abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Entspannungskolonne und vor der Stripping, und einem zweiten Teil-

EST AVAILABLE COPY

strom der Waschflüssigkeit, der nach der Stripping erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne, sowie durch anschließende Stripping durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonne und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Stripping stammen.

Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer-gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippingsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt

35

Figur 1 ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens  
in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt;

40

Figur 2 ein Diagramm, das für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 3,46 mol/l MDEA, die COS-Absorptionsrate in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Absorptionsrate darstellt;

45

REST AVAILABLE COPY

Figur 3 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,39 mol/l MDEA und 0,10 mol/l Piperazin enthält;

5 Figur 4 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,20 mol/l MDEA und 0,36 mol/l Piperazin enthält;

10 Figur 5 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine erfindungsgemäße Waschflüssigkeit, die 2,77 mol/l MDEA und 0,96 mol/l Piperazin enthält.

Bezugnehmend auf Figur 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie bei-  
15 spielsweise zum Entfernen von COS aus einem COS und weitere Sau-  
ergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergase wie  $H_2S$ ,  $CO_2$  und COS  
20 umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen.

Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in  
25 welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sau-  
ergasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über eine  
zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt  
und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der  
Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb-  
30 oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typi-  
scherweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der  
Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden 14 angeordnet  
sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der  
Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenbö-  
35 den ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensat-  
leitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas  
geleitet wird.

Der von Sauergasbestandteilen weitgehend befreite Erdgasstrom  
40 verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der  
Leitung 16 kann - insbesondere wenn in der Kolonne 11 keine Rück-  
waschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider  
angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem  
Gasstrom entfernt.

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauergashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauergase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonne 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeföhrten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauergasbestandteile aus der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestripften Sauergasbestandteile über eine Leitung 34 in den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Striprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 ange-

deutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauergasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 5 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauergase aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauftemperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

15

Im Bereich der Leitungen 43, 13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

20

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosselleinrichtungen reguliert werden.

25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen unter Bezugnahme auf die in den Figuren 2 bis 5 dargestellten Diagramme näher erläutert.

Beispiele:

30

Die Absorptionskolonne einer Versuchsanlage wurde mit einer Erdgaszusammensetzung gespeist, die folgende Verunreinigungen enthielt: 3 bzw. 8 Vol.% CO<sub>2</sub>, 10 Vol.% H<sub>2</sub>S, zwischen 25 und 150 ppmv COS, zwischen 120 und 160 ppmv Methylmercaptan. Der Betriebsdruck 35 des Absorbers wurde in einzelnen Versuchen variiert und betrug 40, 54 oder 60 bar. Die Gas- und Flüssigkeitsdurchsätze wurden abhängig von der jeweiligen Absorberkonfiguration, dem verwendeten Lösungsmittel und den vorgegebenen Betriebsparametern rechnerisch ermittelt, um eine bestimmte CO<sub>2</sub>-Absorptionsrate zu erzielen.

40

Der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit betrug jeweils 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtlösung.

45

In den Diagrammen der Fig. 2 bis 5 ist dargestellt, wieviel Prozent des in dem Gasstrom enthaltenen COS bei einer bestimmten  $\text{CO}_2$ -Absorptionsrate entfernt werden.

5 Das Diagramm der Fig. 2 zeigt dabei das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe für eine reine MDEA-Lösung mit einer Konzentration von ca. 3,46 mol/l (ca. 40 Gew.-%) MDEA.

Man erkennt, daß bis zu sehr hohen  $\text{CO}_2$ -Absorptionsraten (über 95% 10  $\text{CO}_2$ -Entfernung) praktisch kein COS aus dem Gasstrom entfernt werden kann (Absorptionsrate < 20%). Erst bei nahezu vollständiger  $\text{CO}_2$ -Beseitigung werden nennenswerte Anteile an COS aus dem Gasstrom entfernt. Eine praktisch 100%ige Beseitigung des  $\text{CO}_2$  aus dem Gasstrom ist jedoch in wirtschaftlich vertretbarer Weise nicht 15 möglich, so daß Fig. 2 eindrucksvoll belegt, daß eine reine MDEA-Waschflüssigkeit zur COS-Entfernung nicht geeignet ist.

In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung verwendet wurde, die 3,39 mol/l 20 (39,2 Gew.-%) MDEA und 0,10 mol/l (0,8 Gew.-%) Piperazin enthielt. Man erkennt eine etwas verbesserte Absorptionsfähigkeit für COS. Allerdings bleibt das Problem bestehen, daß ein größerer Anteil an COS praktisch nur bei 100%iger Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus dem Fluidstrom erreicht werden kann.

25 In Fig. 4 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung mit 3,20 mol/l (37 Gew.-%) MDEA und 0,36 mol/l (3 Gew.-%) Piperazin verwendet wurde, d.h. eine Lösung mit einer Aktivatorkonzentration, die etwas unterhalb des 30 erfindungsgemäß vorgeschlagenen Bereichs liegt. Man erkennt bereits eine weitgehend unselektive Entfernung von  $\text{CO}_2$  und COS bis zu Absorptionsraten von ca. 80%, d.h. wenn ca. 30 bis 80% des in dem Gasstrom enthaltenen  $\text{CO}_2$  entfernt werden, so werden bei diesen Betriebsparametern auch 30 bis 80% des im Gasstrom enthaltenen 35 COS entfernt. Das Diagramm zeigt jedoch auch, daß wiederum praktisch 100% des  $\text{CO}_2$  entfernt werden muß, um mehr als 90% COS aus dem Erdgasstrom entfernen zu können. Eine weitgehend vollständige Entfernung von COS aus dem Gasstrom ist unter diesen Bedingungen nur mit einer sehr unwirtschaftlichen Überschüßfahrweise des Pro- 40 zesses möglich.

Zur weitgehend vollständigen Entfernung von COS, d.h. zu Entfernung von mehr als 95% COS aus dem Gasstrom, wird daher erfindungsgemäß vorgeschlagen eine Waschlösung mit einem Aktivatorgehalt von mehr als 0,4 mol/l zu verwenden. Die in Fig. 5 dargestellte Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe bestätigen eindrucksvoll die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da-

bei wurde eine wässrige Waschflüssigkeit verwendet wurde, die 2,77 mol/l (32 Gew.-%) MDEA und 0,96 mol/l (8 Gew.-%) Piperazin enthielt. Man erkennt hier, daß COS selektiv besser als CO<sub>2</sub> aus dem Gasstrom entfernt wird.

5

Erfordert beispielsweise die Einhaltung internationaler Schwefel-spezifikationen eine Entfernung von mehr als 95% COS aus einem Erdgasstrom, so kann dies, wie man dem Diagramm der Fig. 5 ent-nimmt, bereits bei einer CO<sub>2</sub> -Absorptionsrate von unter 95% er-10 reicht werden. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren also möglich, COS bis zum Erreichen der erforderlichen Schwefelspezi-fikationen zu entfernen, ohne daß CO<sub>2</sub> vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden muß.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren koppelt die COS-Absorptionsrate an die Absorptionsrate von CO<sub>2</sub>. Es kann daher für CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Ent-fernung mittels Aminwäschen kommerziell erhältliche Software zur Bestimmung der für die weitgehende COS-Entfernung erforderlichen Betriebsparameter verwendet werden. Werden beispielsweise die Be-20 triebssparameter berechnet, die eine 95%ige Beseitigung von CO<sub>2</sub> ermöglichen, so wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens unter diesen Bedingungen auch mindestens 95% des im Gasstrom enthalte-nen COS entfernt.

25 Im Diagramm der Fig. 5 erkennt man außerdem, daß die Variation des CO<sub>2</sub>-Gehalts des Gasstroms keinen Einfluß auf das Absorptions-verhältnis von COS und CO<sub>2</sub> hat: Die als Quadrate dargestellten Meßpunkte wurden bei einem CO<sub>2</sub> Gehalt von 8 Gew.% ermittelt, wäh-30 rend die als Rauten dargestellten Meßpunkte einem CO<sub>2</sub> Gehalt von 3 Gew.% entsprechen. Beide Meßreihen liegen auf derselben Kurve.

35

40

45

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus  
5 einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, der CO<sub>2</sub>, COS und gegeben-  
falls weitere saure Gase, insbesondere H<sub>2</sub>S oder Mercaptane,  
als Verunreinigungen enthält, wobei man  
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt  
10 bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält,  
COS im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom  
15 entfernt, und  
den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit 0,8 bis 1,7 mol/l und bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
30 zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Triethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
40 zeichnet, daß man als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morphin.
- 5
9. Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwassersoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 bis 1,7, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.
- 10
11. Waschflüssigkeit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin oder Triethanolamin ist.
- 15
11. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.
- 20

25

30

35

40

45

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen  
5 von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, ins-  
besondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthe-  
segas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas,  
oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie  
beispielsweise LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural  
10 Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in der-  
artigen Verfahren. Der Fluidstrom wird in einer Absorptions- bzw.  
Extraktionszone mit der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit in in-  
nigen Kontakt gebracht, die aus einer wässrigen Aminlösung be-  
steht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2  
15 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekun-  
dären Amins als Aktivator enthält. COS wird mit der erfindungsgemäße  
vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus  
dem Fluidstrom entfernt. Anschließend trennt man den von COS  
weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Wasch-  
20 flüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw.  
Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschließend in an  
sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Ex-  
traktionszone erneut zugeführt werden.

25

30

35

40

45

**BEST AVAILABLE COPY**

1/3

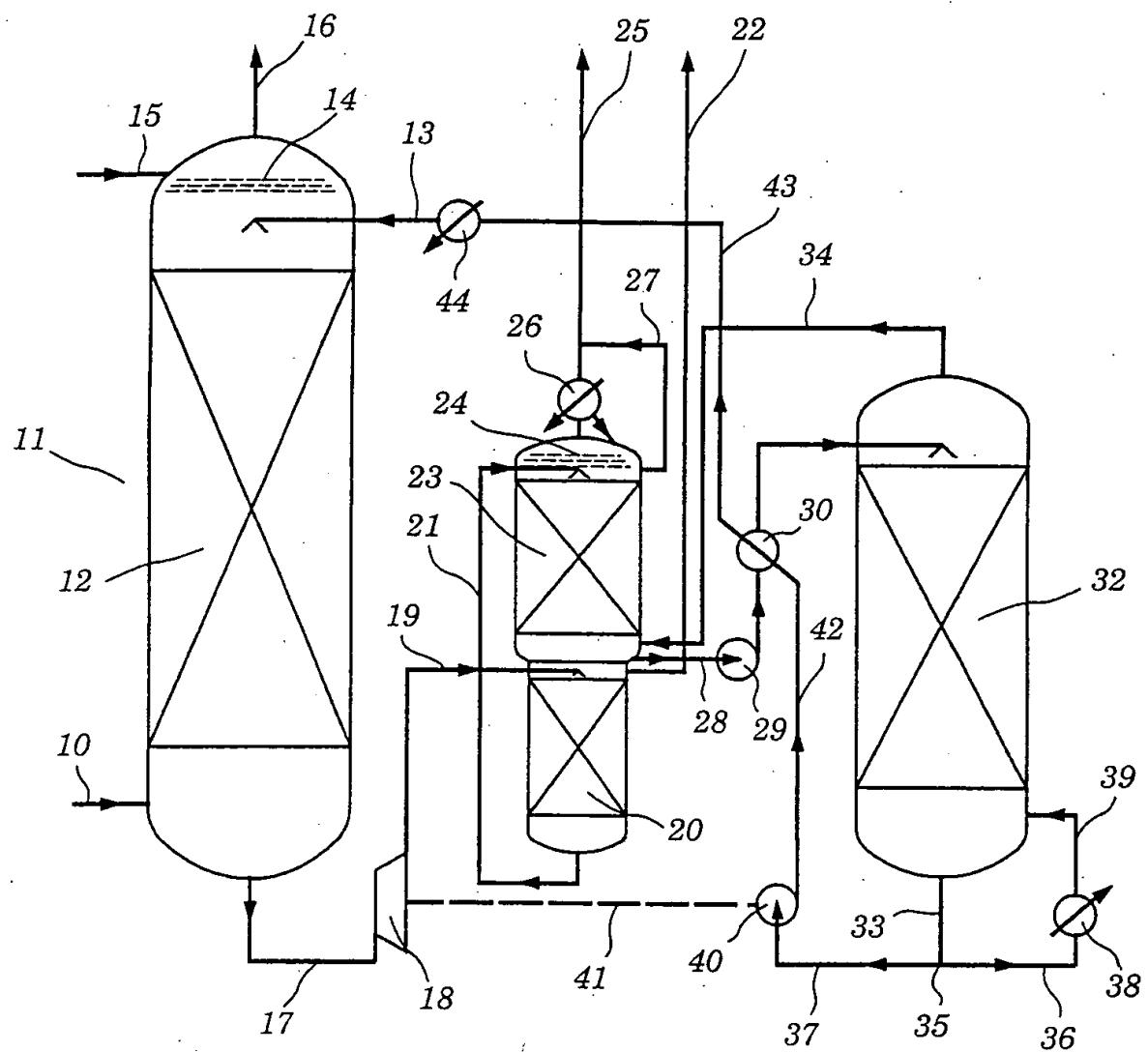


Fig. 1

REST AVAILABLE COPY

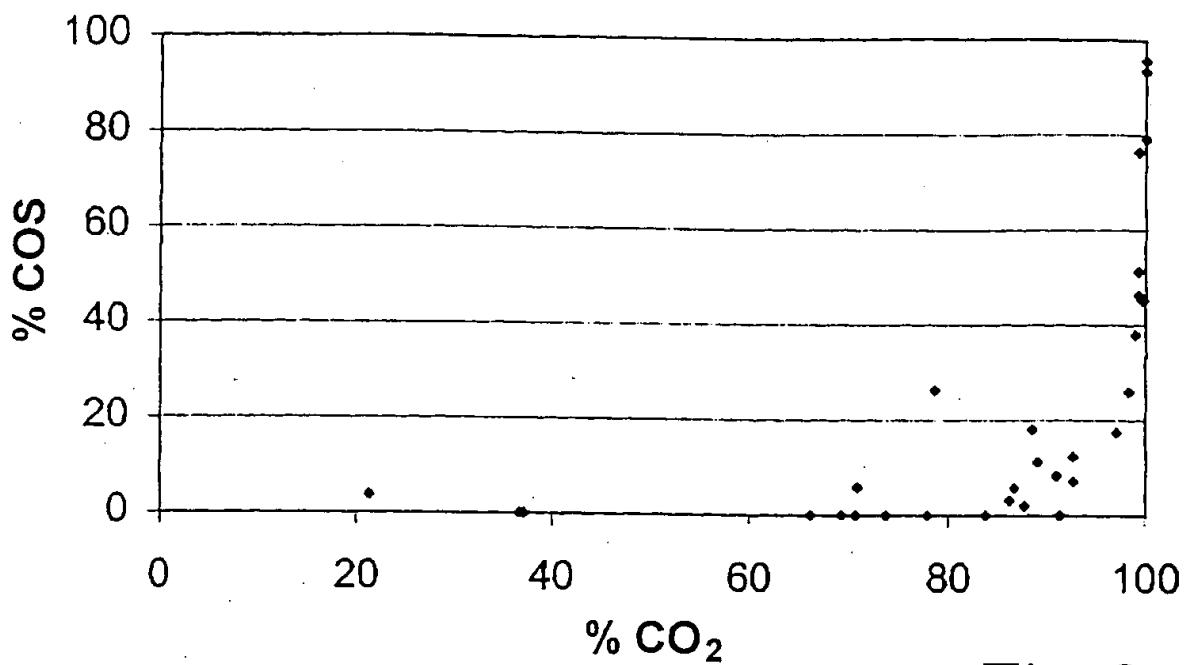


Fig. 2

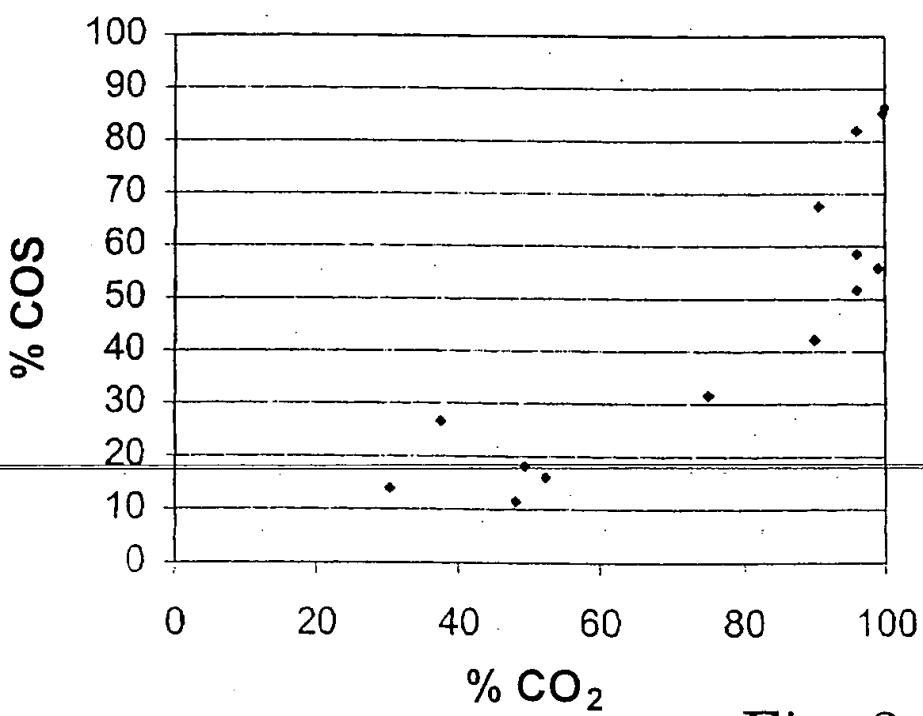


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

3/3

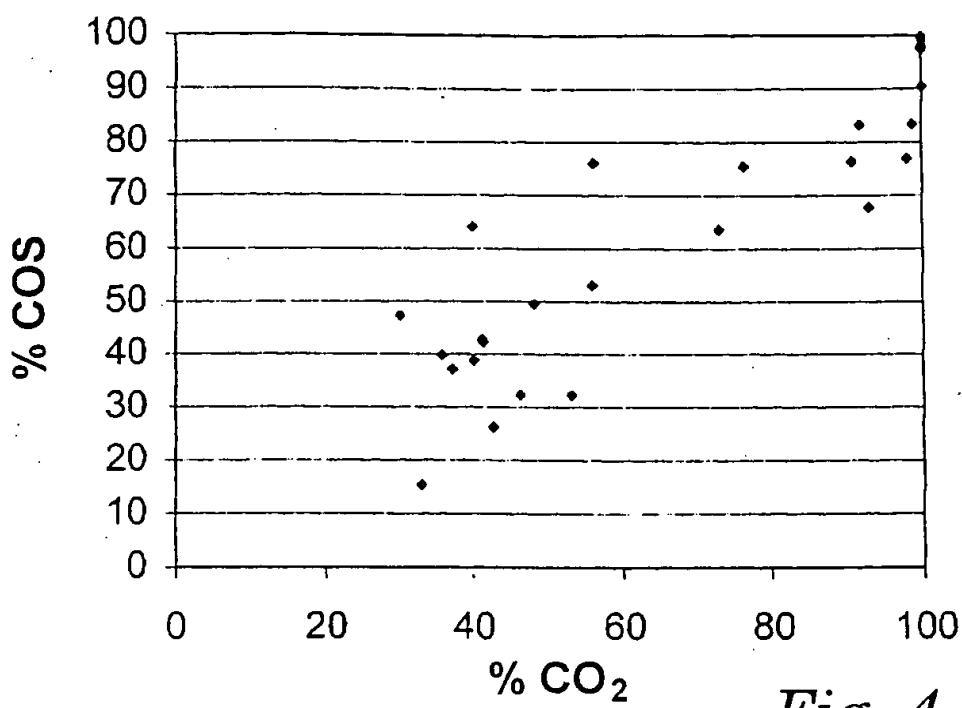


Fig. 4

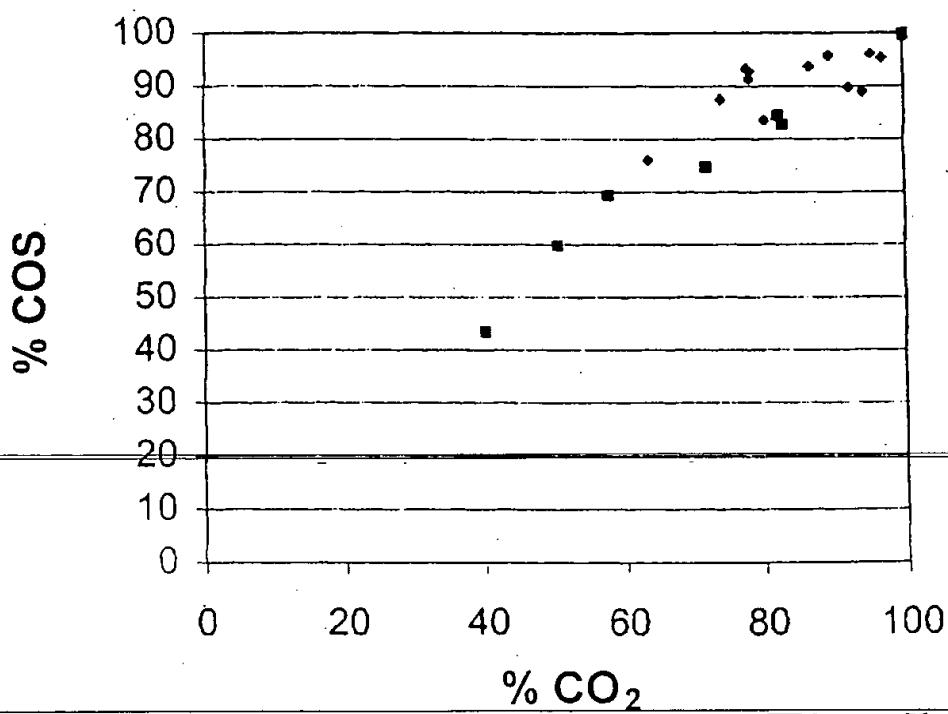


Fig. 5

BEST AVAILABLE COPY